

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-173283

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl.
C 0 8 G 73/02
69/48
// C 0 7 D 331/02

識別記号 NTC
69/48
NRH

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-317979

(22)出願日 平成5年(1993)12月17日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 木村 和正

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(72)発明者 甲斐 敬

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(54)【発明の名称】 変性ポリアミドポリアミンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 分子内に反応性の高いアミノ基とメルカプト基を有する変性ポリアミドポリアミンの製造方法を提供する。

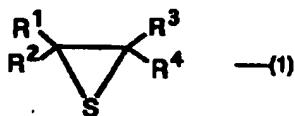
【構成】 ポリアミドポリアミンにチイラン化合物を反応させることにより変性ポリアミドポリアミンを製造する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(ただし、一般式(1)において、R¹、R²、R³およびR⁴は水素原子、アルキル基または芳香族基を表し、それ同一又は異なるても良い。)で表されるチイラン化合物を、ポリアミドポリアミン化合物と反応させることを特徴とする変性ポリアミドポリアミンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は変性ポリアミドポリアミンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、分子中に反応性の高いアミノ基とメルカブト基を有する変性ポリアミドポリアミンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、主としてダイマー酸、トリマー酸等の重合脂肪酸とポリアミン化合物との縮合反応生成物であるポリアミドポリアミン化合物は、エポキシ樹脂の硬化剤として常温硬化で広く用いられている。しかしながら、安全性やエポキシ樹脂との配合量で幅を持たせるために重合脂肪酸等と縮合させていることにより、硬化が遅いという問題があった。一方、速硬化性や低温硬化性が求められる場合にポリチオール化合物が用いられている。しかし、ポリチオール化合物は、単独では速硬化性や低温硬化性を発現せず、硬化促進剤として塩基性物質の併用が必要であった。さらに、現在よく用いられているポリチオール化合物としては、チオアルキルカルボン酸と多価アルコールを反応させて得られるポリチオアルキルカルボン酸エステルがほとんどであるが、ポリチオアルキルカルボン酸エステルは分子内にエステル結合を有するため、耐薬品性、特に耐アルカリ性が悪く、硬化後のエポキシ樹脂がアルカリと接触するような用途には使用することができなかった。さらにポリチオアルキルカルボン酸エステルは、硬化時硫化水素ガスを発生し、作業環境を悪化させるだけでなく、硬化物に気泡が生成したり、腐食の原因になったりするので用途が限定されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解決するものである。すなわち、本発明の目的はエポキシ樹脂硬化剤として優れた性能を發揮する分子中に反応性の高いアミノ基とメルカブト基を有する変性ポリアミドポリアミンを工業的に効率良く製造する方法を提供することである。

【0004】

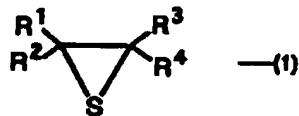
10

2

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)

【0005】

【化2】



【0006】(ただし、一般式(1)において、R¹、R²、R³およびR⁴は水素原子、アルキル基または芳香族基を表し、それ同一又は異なるても良い。)で表されるチイラン化合物を、ポリアミドポリアミン化合物と反応させることを特徴とする変性ポリアミドポリアミンの製造方法に関するものである。

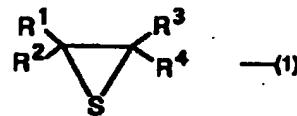
【0007】

【作用】本発明の製造方法は、前記一般式(1)

【0008】

【化3】

20



【0009】で表されるチイラン化合物を、ポリアミドポリアミン化合物と反応させることを特徴とする。

【0010】本発明で用いられるチイラン化合物とは、前記一般式(1)で表される3員環サルファイド化合物の総称であり、アルキレンサルファイドやエピサルファイドとも呼ばれており、例えばエチレンサルファイド、プロピレンサルファイド、ブチレンサルファイド、スチレンサルファイド等を挙げることができる。チイラン化合物の中でも、入手が容易で、沸点が低い、エチレンサルファイドやプロピレンサルファイドが好ましい。

30

【0011】ポリアミドポリアミン化合物とは、一般的にはポリカルボン酸化合物とポリアミン化合物を縮合反応させたものであり、工業的には通常、リノレイン酸、オレイン酸、リノール酸、エライジン酸、リシノレイン酸等の分子内に不飽和結合を有する脂肪酸を重合させて得られるダイマー酸やトリマー酸等の重合脂肪酸と、ポリアミン化合物、特に脂肪族ポリアミンとの縮合反応生成物が挙げられる。

40

【0012】上記のポリアミン化合物としては、1分子中に少なくとも1個の活性水素を有するアミノ基を2個以上有するポリアミン化合物であって、環構造を含まない脂肪族ポリアミン類、アルキレンポリアミン類、ポリメチレンジアミン類、ポリアルキレンポリアミン類、芳香族残基を環構造として含む脂肪族系ポリアミン類、脂肪族残基を環構造として含む脂肪族系ポリアミン類、複素環残基を環構造として含む脂肪族系ポリアミン類などが挙げられる。

50 【0013】チイラン化合物とポリアミドポリアミン化

合物との反応モル比は特に限定はないが、通常、ポリアミドポリアミン化合物中のアミノ基の活性水素1当量に対して、チイラン化合物を0.01~1.0モルである。チイラン化合物の反応比が0.01より少ないと、分子内に導入されるメルカブト基の割合が少なくなり、メルカブト基の効果が認められない。逆にチイラン化合物の反応比が1.0より大きいと、チオエーテル結合部分が多くなり、分子内の存在する反応性の高いアミノ基とメルカブト基の割合が相対的に少なくなり、それに見合った効果が認められなくなる。また、このようにして得られる変性ポリアミドポリアミンの平均分子量としては200~100000のものが好ましい。

【0014】反応方法は特に限定されるわけではないが、通常、ポリアミドポリアミン化合物やチイラン化合物と反応しない不活性な有機溶媒中で行われる。そのような不活性な有機溶媒としては芳香族系有機溶媒やエーテル系有機溶媒等が挙げられる。その中でも好ましい溶媒はエーテル系有機溶媒である。そのようなものとして、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル化合物を挙げることができる。また反応温度は特に限定されるわけではないが、通常、室温から150℃である。

【0015】本発明の製造方法は、反応の制御が容易な液相反応で、しかもアミノ基への3員環サルファイドの開環付加反応に基づいているため、悪臭を放つ硫黄化合物を含んだ副生物、廃棄物、廃水等を生成しない。したがって、本発明の製造方法では廃棄物処理の必要がなく、環境的にも、工業的にも有利に含硫黄化合物を製造できる。

【0016】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳述するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0017】**<実施例1>**攪拌装置、滴下管、温度計および還流冷却管の付いたフラスコにダイマー酸/ポリアルキレンポリアミン系ポリアミドポリアミン(1)（商品名：エボミックQ 654（三井石油化学工業（株）製））50.0 g およびテトラヒドロフラン（以下THF）135.0 g を仕込み、窒素気流中で加熱還流させ、窒素置換した。次いでTHF 21.7 g にエチレンサルファイド 15.0 g を溶解させた溶液を、フラスコ内の温度を50℃に保ちながら2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、50℃で4時間保持して反応を終了した。

【0018】反応終了後、減圧にて溶媒を除去し、淡黄白濁液状の変性ポリアミドポリアミン(1)を64.1 gを得た。

【0019】得られた変性ポリアミドポリアミン(1)は赤外線吸光分析で2541 /cm に-SH基の吸収が認められ、メルカブト基が導入されたことが判った。尚、変性ポリアミドポリアミン(1)の赤外線吸収スペクトルを図1に示した。

【0020】**<実施例2>**実施例1と同様に、フラスコにダイマー酸/ポリアルキレンポリアミン系ポリアミドポリアミン(2)（商品名：アデカハードナー EH-209（旭電化工業（株）製））38.0 g およびトルエン 302.5 g を仕込み、窒素気流中で加熱還流させ、窒素置換した。次いでトルエン 60.0 g にエチレンサルファイド 60.1 g を溶解させた溶液を、フラスコ内の温度を50℃に保ちながら3.5時間かけて滴下した。滴下終了後、50℃で2時間保持して反応を終了した。

【0021】反応終了後、沈殿物を汎過し、減圧にて溶媒を除去することにより、淡黄白濁液状の変性ポリアミドポリアミン(2)を59.6 gを得た。

【0022】得られた変性ポリアミドポリアミン(2)は赤外線吸光分析で2540 /cm に-SH基の吸収が認められ、メルカブト基が導入されたことが判った。尚、変性ポリアミドポリアミン(2)の赤外線吸収スペクトルを図2に示した。

【0023】

【発明の効果】本発明の製造方法は、反応の制御が容易で、悪臭を放つ硫黄化合物を含んだ副生物、廃棄物、廃水等を生成しないので、廃棄物処理の必要がなく、環境的にも、工業的にも好ましい方法である。本発明の製造方法により得られる変性ポリアミドポリアミンは、分子内に反応性の高いアミノ基とメルカブト基を有するため、エポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合に、速硬化性および低温硬化性を示す。また、硬化後のエポキシ樹脂の耐食性も向上できる。さらに、分子内にエステル結合のような弱い結合を含まないため、耐薬品性、耐水性、耐アルカリ性等に優れている。

【0024】さらに、本発明の製造方法により得られる変性ポリアミドポリアミンは、分子内に反応性の高いアミノ基とメルカブト基を有するため、エポキシ樹脂硬化剤としてだけではなく、架橋剤、加硫剤、重合調節剤、酸化防止剤、金属キレート剤、潤滑油添加剤等の広範囲の用途に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

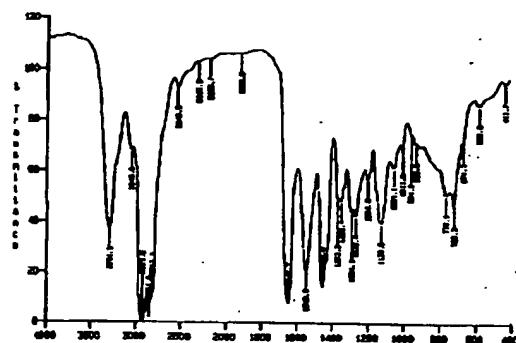
【図1】図1は、実施例1で得られた変性ポリアミドポリアミン(1)の赤外線吸収スペクトルを示す。

【図2】図2は、実施例2で得られた変性ポリアミドポリアミン(2)化合物の赤外線吸収スペクトルを示す。

(4)

特開平7-173283

【図1】



【図2】

